Ueber
die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen
auf gechlorte Chinone.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

HERMANN VON KNAPP

AUS CÖLN A. RHEIN.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)

Linienstr. 158.

1881.

Seinem lieben Onkel

dem Herrn

Heinrich von Knapp

in Unterbarmen

zur Feier

seiner silbernen Hochzeit

aus Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Seinem lieben Onkel

dem Herrn

Heinrich von Knapp

in dankbarem

zur Feier

seiner silbernen Hochzeit

am Dienstage gewidmet

von

Verfasser.

Nachstehende Untersuchung wurde im Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. G. Schultz ausgeführt.

Für die mir von meinem hochverehrten Lehrer in so reichlichem Masse zuteilgewordene Unterstützung gestatte ich mir, demselben an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszudrücken.

Bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die „eigentlichen“ Chinone, als deren Hauptrepräsentanten Benzochinon: $C_6H_4\{^{O}_{O}>$, und Naphtochinon: $C_{10}H_6\{^{O}_{O}>$, anzusehen sind, entstehen eigentümliche, wolcharakterisirte Verbindungen. Diese Substanzen bilden sich leicht und schon in der Kälte, häufig unter heftiger Reaktion, wenn man Ammoniak oder Amine, welche eine oder mehrere NH_2-Gruppen enthalten, auf Chinone oder deren Halogenderivate einwirken lässt. Am geeignetsten ist es, beide Komponenten in alkoholischer Lösung zusammenzubringen, wobei man die Chinonderivate sofort in guten Kristallen erhält. In diesem Zustande bilden sie meistens glänzende, dunkelgefärbte Blättchen oder seltener Nadeln von metallischem Glanze, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und fast allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichnen. Von konzentrirter Schwefelsäure werden sie jedoch mit Leichtigkeit, schon in der Kälte, und zwar mit schön violetter oder blauer (seltener roter) Farbe, aufgenommen. In den seltensten Fällen besitzen sie einen Schmelzpunkt, sondern sie sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, ohne zu schmelzen, bei höherer Temperatur erleiden sie Zerstörung.

Den einfachsten Körper dieser Art, das *Chinonamid*, versuchte 1845 Woskresensky[1]), der Entdecker des Benzochinons, bei der Behandlung des letzteren mit trocknem Ammoniakgas, darzustellen. Er gab an, dass bei dieser Reaktion unter Wasserabspaltung eine smaragdgrün gefärbte Kristallmasse entsteht,

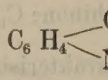
---

[1]) J. pr. Chem. 34, 251.

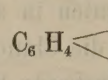
welche sich in Wasser mit schwarzer Farbe löst. Nach den Analysen Woskresenskys (gef. 63,17 und 62,95 pCt. C und 4,70 und 4,96 pCt. H) war Gerhardt[1]) geneigt, dem entstandenen Körper die Formel $C_6 H_5 ON$, welche 62,1 pCt. C und 5,1 pCt. H verlangt, zuzuweisen, und seine Bildung nach folgender Gleichung anzunehmen:

$$C_6 H_4 O_2 + NH_3 = C_6 H_5 ON + H_2 O.$$

Es würde demnach dem von Woskresensky dargestellten Körper, nach unseren heutigen Anschauungen die Konstitutionsformel:



zukommen, und würde er als die Muttersubstanz des von R. Schmitt und P. G. Bennewitz[2]) aus Paramidophenol und Chlorkalk 1875 zuerst erhaltenen, dann von R. Hirsch[3]) 1880 näher untersuchten Chinonchlorimids:



zu betrachten sein.

Jedoch bemerkte schon Hesse[4]) und später Kekulé[5]), dass die Formel des Chinonamids wegen fehlender Stickstoffbestimmung als nicht festgestellt zu betrachten ist, und dass, falls die Einwirkung des Ammoniaks auf Chinon analog der des Chinonanilids (s. u.) ohne Wasserbildung aber mit Bildung von Hydrochinon oder Chinhydron verläuft, Woskresensky wol ein Gemenge von Chinonamid mit Chinhydron unter Händen hatte.

Eingehender, als das Chinonamid, sind das Chinonanilid und die aus Ammoniak, Anilin und Toluidin auf die Chlor-

---

[1]) Lehrbuch der org. Chemie (übers. von R. Wagner) Bd. III, 158.
[2]) J. pr. Chem. N. F. 7, 1.
[3]) Berl. Ber. 13, 1903.
[4]) Ann. Chem. Ph. 114, 293.
[5]) Lehrbuch d. org. Chem. Bd. III, 106.

und Bromderivate des Chinons entstehenden Körper studirt worden.

Schon im Jahre 1841 liess Erdmann[1]) wässriges Ammoniak auf das von ihm entdeckte Chloranil einwirken und erhielt dabei das Ammoniaksalz einer Säure von der Zusammensetzung: $C_6 Cl_2 H_3 NO_3$, welche als *Dichlorchinonaminsäure* oder auch als *Chloranilaminsäure* bezeichnet wurde. Mit alkoholischem Ammoniak und Chloranil erhielt dann 4 Jahre später Laurent[2]) einen in Alkalien unlöslichen Körper: $C_6 H_4 Cl_2 N_2 O_2$, welchen man *Dichlorchinonamid* oder auch *Chloranilamid* nannte.

Hesse[3]) erhielt später aus Anilin und Chloranil das *Chloranilanilid*, dessen Zusammensetzung 1863 von A. W. Hofmann[4]) ermittelt und der Formel:

$$C_{18} H_{12} Cl_2 N_2 O_2,$$

gemäss gefunden wurde.

A. W. Hofmann stellte auch das *Chinonanilid* $C_{18} H_{14} N_2 O_2$ aus Anilin und Chinon dar und erhielt aus Chinon und Toluidin eine analoge Verbindung. Aus dem Bromanil wurden endlich von Stenhouse[5]) mit Ammoniak und Anilin Verbindungen gewonnen, welche der Chloranilaminsäure, dem Chloranilamid und dem Chloranilanilid entsprechen und als *Bromanilaminsäure*, *Bromanilamid* und *Bromanilanilid* bezeichnet wurden.

Nach A. W. Hofmann sind nun die aus Chinon und Chloranil mit Anilin entstehenden Anilidochinone nicht die einzigen Produkte, sondern es entsteht dabei gleichzeitig Hydrochinon resp. Tetrachlorhydrochinon und Salzsäure. Er denkt sich das Chinonanilid und das Chloranilanilid so gebildet, dass 2 Gruppen $C_6 H_5 . NH$ an Stelle von 2 Wasserstoffatomen resp. 2 Chloratomen

---

[1]) Ann. Chem. Ph. 37, 344; 48, 309, 318.
[2]) ibid. 52, 347; J. pr. Chem. 36, 283.
[3]) Jahresb. f. Chem. 1860, 283.
[4]) ibid. 1863, 415.
[5]) Ann. Chem. Ph. 91, 307.

in das Chinon resp. Chloranil eintreten und kommt demnach zu folgenden Formeln:

$C_6H_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ — Chinonanilid.

$C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ — Chloranilanilid.

Diese Anschauungen legte auch Kekulé[1]) seinen Betrachtungen über die Konstitution der damals (1867) bekannten amidirten Chinone[2]) zu Grunde und schrieb unter Berücksichtigung der Graebe'schen[3]) Ansicht über die Konstitution der Chinone:

$C_6H_2\begin{cases}O\\O\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$ Chinonanilid. $C_6Cl_2\begin{cases}O\\O\\NH_2\\NH_2\end{cases}$ Chloranilamid. $C_6Cl_2\begin{cases}O\\O\\NH_2\\OH\end{cases}$ Chloranilaminsäure. $C_6Cl_2\begin{cases}O\\O\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$ Chloranilanilid.

Analoge Formeln ergaben sich hiernach für die von Stenhouse[4]) aus Bromanil erzeugten Produkte. Auch eine später von Carstanjen[5]) aus Dibromthymochinon und Anilin dargestellte Verbindung würde in entsprechender Weise, nämlich als Dianilidothymochinon

$$C_6\begin{cases}O\\O\\CH_3\\C_3H_7\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$$

aufzufassen sein.

Die Eigenschaften der oben angeführten amidirten Chinone sprachen nicht gegen die Hofmann-Kekulé'sche Auffassung. Es konnte nicht auffallen, dass ein Körper, wie das Chloranilamid, in welchem sich zwei Amidogruppen befinden, durchaus

---

[1]) Chemie der Benzolderivate 1867, 348.

[2]) Unter *amidirten Chinonen* sollen in vorliegender Arbeit sowol die Reaktionsprodukte der Einwirkung von *Ammoniak* als auch diejenigen der *substituirten Ammoniake* auf Chinone verstanden sein.

[3]) Ann. Chem. Ph. 146, 1.

[4]) ibid. 91, 307.

[5]) J. p. Chem. 3, 50.

nicht basische Eigenschaften zeigt, sondern sich neutral verhält, seitdem wir wissen, wie sehr der Charakter von basischen Verbindungen durch den Eintritt von Halogenatomen beeinflusst wird, welche überdies hier noch mit der jedenfalls einen sauren Charakter erteilenden Chinongruppe vereinigt sind. Eine weitere Bestätigung für die Formel des Chloranilamids konnte man in der Bildung von Chloranilsäure beim Kochen derselben mit Kali (Laurent) erblicken, da ja der Chloranilsäure wol mit Recht die Konstitution $C_6 Cl_2 (OH)_2 O_2$ erteilt wird.

Es war demnach das Chloranilamid als Dichlordiamidochinon anzusehen. Seine Bildung verläuft nach der Gleichung:

$$C_6 Cl_4 O_2 + 2 NH_3 = C_6 Cl_2 (NH_2)_2 O_2 + 2 HCl.$$

In entsprechender Weise wurde die Bildung des Chloranilanilids aufgefasst:

$$C_6 Cl_4 O_2 + 2 C_6 H_5 . NH_2 = C_6 Cl_2 (NH . C_6 H_5)_2 O_2 + 2 HCl$$

und demgemäss auch die Entstehung des Chinonanilids betrachtet:

$$C_6 H_4 O_2 + 2 C_6 H_5 . NH_2 = C_6 H_2 (NH . C_6 H_5)_2 O_2 + 2 H_2.$$

Der bei der Bildung des Chinonanilids freiwerdende Wasserstoff wird, wie A. W. Hofmann zeigte, zu der Bildung von Hydrochinon verwendet, welches letztere unter den Produkten der Einwirkung von Chinon auf Anilin nachgewiesen werden konnte. Demnach müsste die Bildung des Chinonanilids eigentlich durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$3 C_6 H_4 O_2 + 2 C_6 H_5 . NH_2 = C_6 H_2 (NH . C_6 H_5)_2 O_2 + 2 C_6 H_4 (OH)_2$$

Chinon. Anilin. Chinonanilid. Hydrochinon.

In wie weit dieses den Tatsachen entspricht wurde nicht festgestellt.

Im höchsten Grade auffällig ist jedoch die beobachtete Bildung von Tetrachlorhydrochinon aus Anilin und Tetrachlorchinon neben Chloranilanilid und salzsaurem Anilin; denn bei dieser Reaktion wird nicht Wasserstoff, sondern Salzsäure frei.

Wenngleich nun auch Chloranil beim längeren Kochen mit

Salzsäure, wie G. Schultz und S. Levy[1]) gezeigt haben, in Tetrachlorhydrochinon übergeht, so ist bei der Einwirkung von Chloranil auf Anilin eine solche Reduktion unmöglich anzunehmen, weil die auftretende Salzsäure sofort durch das vorhandene freie Anilin gebunden wird.

Gegenüber der Hofmann-Kekulé'schen Ansicht über die Konstitution der oben erwähnten Chinonderivate, stellte nun Wichelhaus[2]), gelegentlich seiner Arbeit über Phenochinon etc., eine andere Anschauung über die Bildung und die Konstitution einer dieser Verbindungen auf, nämlich des Chinonanilids. Er gab dem letzteren die Zusammensetzung:

$$C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}ONH\,.\,C_6H_5\\ONH\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

betrachtete es also um zwei Wasserstoffatome reicher, als ihm nach Hofmann's Formel $C_{18}H_{14}N_2O_2$ zukommt. Die Bildung des Chinonanilids wäre demnach durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$2\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_5\,.\,NH_2 = C_6H_4(ONH\,.\,C_6H_5)_2 + C_6H_4(OH)_2$$

Chinon. Anilin. Chinonanilid. Hydrochinon.

Die Reaktion ist jedoch von Wichelhaus nicht quantitativ verfolgt. Wichelhaus scheint nur das Chinonanilid und nicht etwa das Chloranilanilid als derartige Hydrochinonverbindung, deren Hydroxylwasserstoffatome durch die Reste $C_6H_5\,.\,NH$ vertreten sind, betrachtet zu haben. Seine Anschauungsweise ist jedoch auch bei der Bildung von Chloranilanilid und analoger Verbindungen zulässig, wenn man annimmt, dass die Reaktion von Chloranil mit Anilin nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6Cl_4O_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6Cl_2H_2\begin{cases}ON\,C_6H_5\\ON\,C_6H_5\end{cases} + 2\,HCl$$

Chloranil. Anilin. Chloranilanilid.

Die Bildung von Tetrachlorhydrochinon bei dieser Reaktion bleibt aber auch nach dieser Auffassung unerklärlich.

---

[1]) Berl. Ber. 13, 1430.

[2]) ibid. 5, 851.

Später (1877) haben dann G. Schultz und G. Neuhöffer[1]) das Studium der amidirten Chinone von einem allgemeinen Gesichtspunkte aufgenommen und durch Verfolgung desselben auch erwartet Beiträge zur Aufklärung der Konstitution der Chinone zu liefern.

Als Beispiel wählten sie, da das Chinon selbst damals noch schwer zugänglich war, ein Halogenderivat desselben, das Trichlorchinon und prüften zunächst dessen Reaktionsfähigkeit gegen Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, p-Bromanilin, m-Nitranilin, Benzidin, Diphenylin, p-Nitro-p-amidodiphenyl und Naphtylamin und erhielten in allen diesen Fällen amidirte Chinone von dem Verhalten des Chloranilanilids. Auch Hydroxylamin, Sulfhydantoïn, Morphin, Nicotin, Chinin und Cinchonin schienen zu reagiren. Mit Harnstoff und Guanidin wurde keine Veränderung wahrgenommen. Von den erhaltenen Reaktionsprodukten untersuchten sie das aus Anilin und Trichlorchinon näher und fanden es nach der Formel $C_{18}H_{13}H_2ClO_2$ zusammengesetzt. Es waren demnach zwei Anilinreste in das Trichlorchinon ein- und 2 Chloratome ausgetreten.

Die Ansicht von G. Schultz[2]), dass das Studium der amidirten Chinone für die Aufklärung der Konstitution der Chinone von Wichtigkeit sein dürfte, wurde dann später weiter von Th. Zincke[3]) ausgeführt. Da die Spekulationen Zincke's für den Gang der nachfolgenden Arbeit ohne Bedeutung sind, so können dieselben wol hier übergangen werden.

Im Einverständniss mit G. Schultz hat dann Th. Zincke im Verein mit mehreren Schülern[4]) das Studium der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf nicht gechlorte Chinone aufgenommen.

Inzwischen habe ich, auf die Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. G. Schultz, die aus gechlorten Chinonen und

---

[1]) Berl. Ber. 10, 1792.
[2]) ibid. 10, 1792.
[3]) ibid. 11, 1998.
[4]) ibid. 12, 1641; 14, 92.

verschiedenen Basen entstehenden Chinonderivate, einer näheren Untersuchung unterworfen und dabei auch qualitativ das Verhalten des Benzochinons selbst, gegen dieselben Basen, geprüft. Bei dieser Gelegenheit wurde zunächst die von Wöhler bei dem Benzochinon entdeckte und von G. Schultz und S. Levy[1]) auch bei den gechlorten Benzochinonen beobachtete Reaktion, dass die Chinone beim Kochen mit Salzsäure in Hydroverbindungen höher gechlorter Chinone übergehen, auf ihre Allgemeingültigkeit geprüft. Hierbei zeigte es sich, dass dieselbe auch zu der Darstellung von Chloranil aus Trichlorchinon in grösserem Massstabe sehr geeignet ist. Bei der Untersuchung, der aus gechlorten Chinonen und Basen entstehenden Reaktionsprodukte, liess ich mich von folgender Ueberlegung leiten.

Die Richtigkeit der Hofmann'schen oder Wichelhaus'schen Anschauung über die Konstitution der amidirten Chinone, beispielsweise des Chloranilanilids:

$$C_6Cl_2\begin{cases}O\\O\\NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

(nach Hofmann)

oder

$$C_6Cl_2H_2\begin{cases}ON\,.\,C_6H_5\\ON\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

(nach Wichelhaus)

musste sich durch einen Reduktionsversuch entscheiden lassen. Im ersteren Falle durfte ein Reduktionsprodukt:

$$C_6Cl_2(OH)_2(NH\,.\,C_6H_5)_2$$

im zweiten Dichlorhydrochinon und Anilin oder Hydrazobenzol resp. Benzidin und β-Diamidodiphenyl entstehen.

Meine Untersuchungen sprechen nun unzweifelhaft für die Formel von Hofmann, da es mir gelungen ist, durch Reduktion von Chloranilanilid mit Zinnchlorür, ein farbloses Hydroprodukt zu erhalten, welches mit Oxidationsmitteln leicht wieder in Chloranilanilid verwandelt werden kann. Beim Kochen der Hydroprodukte mit Essigsäureanhydrid entsteht jedoch ein Acetylderivat, welches von Oxidationsmitteln nicht mehr angegriffen wird.

[1]) Berl. Ber. 13, 1427.

Hieraus ergibt sich für das Chloranilanilid unzweifelhaft die Formel: $C_6Cl_2(O_2)(NH.C_6H_5)_2$, es ist ein Diphenylamidodichlorchinon oder Dichlorchinoyldiphenylphenylendiamin[1]).

In analoger Weise gelang es mir, das aus Trichlorchinon und Anilin gebildete Dianilidochlorchinon:

$$C_6ClH(O_2)(NH.C_6H_5)_2,$$

zu reduziren und das erhaltene farblose Reduktionsprodukt wieder zu dem ursprünglichen Körper zu oxidiren. Ganz entsprechend liess sich ferner der Beweis für die Konstitution des Chloranilamids und des aus Dichlornaphtochinon und Anilin entstehenden Monochloranilidonaphtochinons führen.

Eine weitere Bestätigung meiner Untersuchungen ist in einer, erst vor wenigen Wochen, von Th. Zincke[2]) veröffentlichten Arbeit „über Einwirkung von Aminen auf Chinone", zu erblicken. Zincke gibt an, dass sich sowol Thymochinon wie Dibromthymochinon durch Behandlung mit Methylamin in dasselbe Bimethamidothymochinon überführen liessen und es demnach wol keinem Zweifel mehr unterläge, dass der Verbindung die Formel:

$$C_6\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\NH.CH_3\\NH.CH_3\\O_2\end{cases}$$

zukomme.

Die bei der Einwirkung von Chinonen auf Ammoniak und Amine entstehenden amidirten Chinone sind, neben den entsprechenden Hydroverbindungen der Chinone, nicht die einzigen Produkte, welche bei den Reaktionen auftreten. Es entstehen stets, wie im Laufe der Arbeit erwähnt wird, dunkelgefärbte, amorphe Nebenprodukte, welche sich von den unlöslichen Chinonderivaten durch Alkohol, in welchen sie leicht löslich sind, trennen lassen. Es ist mir nicht gelungen, eines oder das andere dieser Nebenprodukte in reinem Zustande erhalten zu

[1]) Die Gruppe O-O ist hier als Chinoyl bezeichnet.

[2]) Berl. Ber. 14, 92.

können; jedoch scheint es nicht zweifelhaft, dass mit ihrer Bildung gleichzeitig — wenigstens bei den gechlorten Chinonen — die Bildung der gechlorten Hydrochinone zusammenhängt.

Bei dieser Gelegenheit sei noch besonders hervorgehoben, dass die Schwerverbrennlichkeit der amidirten Chinone ihre Analysirung in hohem Masse erschwert. Daher ist es mir — besonders bei der Anwendung von Kupferoxid — nicht immer gelungen, gut stimmende Zahlen bei den Analysen zu erhalten, eine Schwierigkeit, mit der auch Zincke[1]) und seine Schüler, bei der Untersuchung dieser Substanzen, zu kämpfen hatten.

Ausgangsmaterialien.

Als Ausgangsmaterialien für die nachfolgenden Untersuchungen wurden verwandt von Chinonen:

1. *Benzochinon,*
2. *Trichlorchinon,*
3. *Tetrachlorchinon (Chloranil),*
4. *Trichlortoluchinon,*
5. *Dichlornaphtochinon.*

Als Basen dienten besonders *Ammoniak, Anilin, o- und p-Toluidin.*

Das Benzochinon war nach der Methode von Nietzki aus Anilin erhalten worden. Ueber die Darstellung der anderen zur Anwendung gekommenen Chinone soll nachstehend berichtet werden.

---

[1]) Berl. Ber. **11**, 1997.

Darstellung des Tri- und Tetrachlorchinons.

Die Darstellung geschah im wesentlichen nach dem von C. Graebe[1]) angegebenen Verfahren mit einigen Modifikationen, die für die Gewinnung dieser Präparate im Grossen, von Nutzen sein dürften.

In einen im Hofraum stehenden Steinguttopf wurde eine siedend heisse Lösung von chlorsaurem Kali (4 T.) in Wasser eingetragen, etwa die Hälfte des Gewichtes des Salzes, Phenolsulfosäure (2 T.) — durch Erwärmen von Phenol (1 T.) und englischer Schwefelsäure (1 T.) auf dem Wasserbade erhalten — zugegeben und dann mit einem Ueberschuss roher Salzsäure unter Umrühren versetzt. Nach Verlauf einiger Minuten trat äusserst stürmische Reaktion unter Freiwerden von Chlor und Oxidationsstufen desselben ein, während sich eine Schicht rötlich gelber Kristallblättchen an die Oberfläche der Flüssigkeit erhob. Nachdem ich das Gemenge etwa 24 Stunden sich selbst überlassen hatte, führte ich die Reaktion durch Einleiten von Wasserdampf zu Ende. Die abgeschiedenen gelben Kristallblättchen wurden auf einem Tuchfilter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und mit kaltem Alkohol, behufs Entfernung öliger Beimengungen, ausgezogen. Die so gewonnenen hellgelben Kristalle von Tri- und Tetrachlorchinon wurden nach Graebe's Angabe durch schweflige Säure in die Hydroverbindungen übergeführt, und letztere durch Wasser getrennt. Hierbei ging das Trichlorhydrochinon in Lösung, während das in Wasser unlösliche Tetrachlorhydrochinon zurückblieb. Die wässrige Lösung des Trichlorhydrochinons wurde alsdann soweit

[1]) Ann. Chem. Ph. 146, 1.

eingedampft, bis sich lange weisse Nadeln abschieden. Die Oxidation der so erhaltenen Hydrochinone wurde durch rauchende Salpetersäure in Wasser vorgenommen. Schon nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol zeigte das Trichlorchinon den richtigen Schmelzpunkt (165 — 166°). Das Tetrachlorchinon wurde, um etwa noch beigemengtes Trichlorchinon zu entfernen, mehrere Male mit heissem Alkohol ausgezogen und aus Benzol umkristallisirt. Ich erhielt wohlausgebildete, dicke Kristalle. Die Ausbeute bei diesem Verfahren war eine befriedigende. Bei den meisten Operationen erhielt ich 50 pCt. und mehr Chinon von dem angewandten Phenol. Ueberdies gelang es mir, noch beliebige Mengen Trichlorchinon, nach einem jüngst von G. Schultz und S. Levy[1]) angegebenen Verfahren, direkt in Tetrachlorchinon überzuführen. Zu dem Ende wurden mehrere grössere Partieen Trichlorchinon während einiger Tage mit konzentrirter Salzsäure gekocht, und das so entstandene Tetrachlorhydrochinon mit rauchender Salpetersäure oxidirt. Auf diese Weise habe ich auch aus einem von Th. Schuchardt in Görlitz bezogenen sog. technischen Chloranil leicht reines Tetrachlorchinon darstellen können.

Darstellung des Trichlortoluchinon.

Dieser Körper wurde nach einer von Borgmann[2]) gegebenen Vorschrift aus hochsiedenden Produkten des Steinkohlenteeröls erhalten. Ich verwandte dazu das bei 200 — 205° übergehende Destillat, das im wesentlichen aus Ortho- und Parakresol besteht. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit gleichen Teilen konzentrirter Schwefelsäure führte ich das Kresol in die entsprechende Sulfosäure über und behandelte dieselbe alsdann mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unter denselben Bedingungen, nach denen ich aus Phenolsulfosäure die beste Ausbeute an Chloranil erzielte. Nach häufigem Umkristallisiren aus Alkohol zeigte das Reaktionsprodukt die von

[1]) Berl. Ber. 13, 1427.

[2]) Ann. Chem. Ph. 152, 248.

Borgmann angegebenen Eigenschaften. Hierbei verdient erwähnt zu werden, dass Trichlortoluchinon nur aus Ortho- und Metakresol, aber nicht aus Parakresol entstehen kann.

Zur Charakterisirung des Chinons stellte ich die, schon von Borgmann[1]) erhaltene, aber nicht näher untersuchte, der Chloranilsäure analoge Chinonsäure dar.

Methylchlorchinonsäure

$C_6 Cl (OH)_2 O_2 CH_3$

Trichlortoluchinon wurde mit wenig Alkohol angerührt und in konzentrirte Kalilauge eingetragen. Es entstand eine braune Lösung, aus der nach einiger Zeit das Kalisalz der Säure auskristallisirte. Die Kristalle wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in Wasser gelöst uud mit Salzsäure versetzt. Es scheiden sich dann rote, metallisch glänzende Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkristallisiren aus Wasser gereinigt wurden. Einen Schmelzpunkt zeigt die Säure nicht. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich sublimiren, während starke Erhitzung Zersetzung der Substanz, unter Abscheidung von Kohle, veranlasst.

Obwol die Analyse keine genauen Zahlen lieferte, so kann doch wol kaum ein Zweifel darüber herrschen, dass der Körper zum grössten Teil aus der erwarteten Verbindung bestand. Aller Wahrscheinlichkeit nach aber enthielt das angewandte Kresol noch geringe Mengen von Xylenol.

0,1676 g Substanz lieferten:
0,2668 - CO_2
0,0369 - H_2O.

Berechnet für Chloranilsäure $C_6 Cl_2 (OH)_2 O_2$	Methylchlorchinonsäure $C_6 Cl (OH)_2 O_2 CH_3$	Gefunden:
C 34,45	44,56	43,41
H 0,95	2,65	2,44.

[1]) Ann. Chem. Ph. 152, 248.

Darstellung von Bichlornaphtochinon.

Bei der Darstellung dieses Präparates bediente ich mich zweier Methoden, der von C. Graebe[1]) und der von Darmstätter und Wichelhaus[2]) angegebenen.

Käufliches Naphtalingelb bezw. α-Naphtol wurden mit chlorsaurem Kali in heisser wässriger Lösung und Salzsäure behandelt und das abgeschiedene Reaktionsprodukt durch Alkohol und Kochen mit Tierkohle in entsprechender Weise gereinigt. Ich erhielt nach dem Graebe'schen Verfahren bedeutend bessere Ausbeute und habe mich daher bei den nachfolgenden Untersuchungen fast ausschliesslich des nach diesem letzteren dargestellten Bichlornaphtochinons bedient.

Da eine Untersuchung über Einwirkung von Ammoniak resp. Aminen auf ein, noch nicht bekanntes, Monochlornaphtochinon von Interesse erscheint, so habe ich versucht, auch ein derartiges Chinon darzustellen. Ich bediente mich hierzu der zuerst von Wöhler bei dem Benzochinon beobachteten und jüngst von G. Schultz und S. Levy[3]) auch auf gechlorte Benzochinone weiter ausgedehnten Methode. Dieselbe besteht im wesentlichen darin, dass man auf Benzochinon oder dessen Halogenderivate konzentrirte Salzsäure einwirken lässt. Es entsteht dann das Hydrochinon des nächst höher gechlorten Chinons.

Nach der Groves'schen Methode[4]) von mir dargestelltes Naphtochinon mit rauchender Salzsäure behandelt, schied beim Kochen ein graues amorphes Pulver ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc. Von Eisessig wird es teilweise mit schön blauer Farbe aufgenommen, während der grössere Teil als rötlichgrauer Rückstand verbleibt. Der von Eisessig aufgenommene Körper wird mit Wasser in grünlichen

---

[1]) Ann. Chem. Ph. **149**, 1.

[2]) Berl. Ber. **2**, 114.

[3]) ibid. **13**, 1427.

[4]) Chem. Soc. Journal [2] **11**, 209.

Flocken ausgefällt. In konzentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter Farbe. Es ist mir leider nicht gelungen, ein Monochlorhydrochinon, welches Groves[1]) unter Händen gehabt haben will, zu isoliren.

I. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Benzochinon.

Die aus Benzochinon mit Ammoniak und Aminen entstehenden amidirten Chinone wurden von mir nur qualitativ untersucht. Beim Uebergiessen von Chinon mit einer alkoholischen Lösung von *Ammoniak* tritt nach kurzer Zeit eine äusserst heftige Reaktion ein; hierbei geht ein Teil des Chinons in Lösung, welche eine schwarze Farbe besitzt, während ein braunes, amorphes Pulver abgeschieden wird.

Chinon und *Anilin* in siedendem Alkohol zusammengebracht, liefern das von A. W. Hofmann entdeckte Chinonanilid, welches sich in braunroten, metallisch glänzenden Blättchen abscheidet. Die Lösung enthält Hydrochinon und einen braunen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak und verdünnter Natronlauge teilweise löslichen und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausfällbaren, braunroten Körper. Derselbe wird von Alkohol mit dunkelbrauner, von konzentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe aufgenommen. Das Chinonanilid löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, beim Kochen mit Zinnchlorür wird es reduzirt und geht dabei in einen, in Alkohol löslichen Körper über, der sich am Sonnenlicht rot färbt.

o-Toluidin wird durch Chinon in alkoholischer Lösung in eine Verbindung übergeführt, welche sich von fast allen, in diese Körperklasse gehörigen Substanzen dadurch unterscheidet, dass sie aus kochendem Alkohol leicht umkristallisirt werden kann und so braungelbe Kristalle bildet. In konzentrirter Schwefelsäure ist sie mit rotvioletter Farbe löslich.

---

[1]) Ann. Chem. Ph. 167, 357.

Chinolin (nach der Methode von Skraup erhalten) lieferte mit Chinon nur kleine Mengen von Chinonanilid, aus einer Beimengung von Anilin im Chinolin herrührend.

Monoacetylbenzidin (aus Benzidin und Eisessig neben Diacetylbenzidin erhalten) gab mit Chinon einen schwarzen, pulverförmigen Niederschlag, der sich in konzentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löste.

Tribromanilin, Harnstoff, Carbazol, Benzamid wirkten nicht auf Chinon ein.

II. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Trichlorchinon.

Trichlorchinon und Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorchinon wurde bis jetzt noch nicht untersucht.

Trägt man Trichlorchinon (Smp. 165—166°) in alkoholisches Ammoniak ein, so entsteht, unter lebhafter Wärmeentwickelung, eine dunkel gefärbte Lösung, aus der sich geringe Mengen einer braun gefärbten Substanz ausscheiden. Wenn man diese genau in der gleichen Weise behandelt, die zu der Gewinnung des Chloranilamids (wie unten S. 26 beschrieben) führt, so lassen sich karminrot gefärbte Nadeln erhalten. Wie es scheint, liegt hier ein Körper vor, der mit dem Laurent'schen Chloranilamid identisch ist und dessen Entstehungsweise ein Analogon zu der, sowol aus Tetrachlorchinon wie Trichlorchinon mit verdünnten Alkalien darstellbaren, Chloranilsäure darbietet.

Eine Verbrennung mit Kupferoxid im Sauerstoffstrom lieferte folgende Zahlen:

0,2353 g Substanz gaben
0,3095 „ CO_2
0,0458 „ H_2O.

	Berechnet für Monochlordiamidochinon $C_6ClHO_2(NH_2)_2$	Dichlordiamidochinon $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$	Gefunden:
C	41,73	34,78	35,86
H	2,90	1,93	2,16

Die alkoholische Mutterlauge des beschriebenen Amidokörpers hinterlässt nach dem Abdampfen des Alkohols einen schwarzen harzigen Rückstand, der beim Behandeln mit Wasser zum Teil in Lösung geht. Auf dem Filter verbleibt ein braunes, in Alkalien lösliches Pulver, das beim längeren Kochen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt. Da die Ausbeute des Chinonamids sehr gering war (3—4 pCt. des verarbeiteten Trichlorchinons), so habe ich von weiteren Untersuchungen desselben abgesehen.

Trichlorchinon und Anilin.

Bringt man gleiche Teile Trichlorchinon und Anilin in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in glänzenden Blättchen aus, die ihrem Aeussern nach mit dem unten (S. 31) beschriebenen Chloranilanilid genau übereinstimmen. Der Körper löst sich mit schön blauer Farbe in konzentrirter Schwefelsäure und liefert bei der Sublimation einen roten, in Alkohol löslichen Körper, welcher Seide rosa färbt.

10 g Anilin mit 10 g Trichlorchinon gaben 9 g der Anilinverbindung neben salzsaurem Anilin und Trichlorhydrochinon. Letzteres wurde zum Nachweis, nach dem Abtreiben des freien Anilins durch Wasserdampf, mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, durch Behandeln mit Salpetersäure, in Trichlorchinon verwandelt. In der wässerigen Lösung wurde nach dem Ausschütteln mit Aether Anilin und Salzsäure qualitativ nachgewiesen.

Die Elementaranalyse und eine Chlorbestimmung führten zu Zahlen, nach welchen dem Körper die Konstitution eines Monochlordianilidochinons $C_6 Cl HO_2 (NH . C_6 H_5)_2$ zukommt.

Elementaranalysen:

I.		II.	
0,2012 g	Substanz lieferten	0,1288 g	Substanz lieferten
0,4930 „	CO_2	0,3141 „	CO_2
0,0976 „	H_2O	0,0656 „	H_2O

III.

0,1046 g Substanz lieferten
0,2540 „ CO_2
0,0424 „ H_2O

Chlorbestimmung:

0,2330 g Substanz lieferten
0,1090 „ AgCl.

Berechnet für $C_6ClHO_2(NH.C_6H_5)_2$	Gefunden: I.	II.	III.
C 66,56	66,86	66,50	66,22
H 4,00	5,38	5,65	4,50
Cl 10,93	—	—	11,57

Reduktion von Trichlorchinonanilid mit Zinnchlorür.

Die Reduktion mit konzentrirter Zinnchlorürlösung wurde in einem kleinen Kölbchen mit aufsteigendem Kühler vorgenommen. Nach mehrstündigem Kochen beginnt sich das Trichlorchinonanilid zu entfärben, indem es sich in weisse feine Nädelchen umwandelt. Durch Zusatz von Alkohol lässt sich die Reduktion beschleunigen. Das Reduktionsprodukt ist in feuchtem Zustande äusserst unbeständig, indem es sich oxidirt und wieder in Trichlorchinonanilid übergeht. Es hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich zwischen 220—225°. Aus der alkoholischen Lösung des Hydrokörpers kristallisirt das Oxidationsprodukt desselben aus, was durch eine Verbrennung bestätigt wird.

0,2629 g Substanz liefern
0,6398 „ CO_2
0,1040 „ H_2O.

Berechnet für $C_6ClHO_2(NH.C_6H_5)_2$	Gefunden:
C 66,56	66,37
H 4,00	4,39.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt. Um das Reduktionsprodukt in luftbeständigem Zustande

zu erhalten, ist es nötig, dasselbe möglichst schnell abzusaugen und unter dem Exsikkator zu trocknen. Die Verbindung bleibt dann weiss und nimmt nur oberflächlich eine gelbliche Färbung an. Von einer sehr geringen Menge Zinnsalz vermochte ich dieselbe jedoch nicht zu befreien, da sich, bei der leichten Oxidirbarkeit derselben, eine Umkristallisirung untunlich erwies. Es gelang mir daher auch nicht, für die Formel eines Monochlordianilidohydrochinons: $C_6 Cl H (OH)_2 (NH C_6 H_5)_2$, entsprechende analytische Werte zu finden. Verschiedene Verbrennungen gaben stets zu wenig Kohlenstoff.

I.		II.	
0,2869 g	Substanz gaben	0,2212 g	Substanz gaben
0,6460 „	CO_2	0,4673 „	CO_2
0,0913 „	H_2O	0,0935 „	H_2O.

Berechnet für $C_6 Cl H (OH)_2 (NH C_6 H_5)_2$	Gefunden: I.	II.
C 66,15	61,40	57,61
H 4,59	3,53	4,71.

I Wurde mit Kupferoxid im Sauerstoffstrom,
II mit chromsaurem Blei ausgeführt.

Acetylirung des Monochlordianilidohydrochinon.

Wird das aus Chlordianilidochinon mit Zinnchlorür erhaltene Reduktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht ein gegen Oxidationsmittel beständiges Acetylderivat. Dasselbe stellt ein weisses, in Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches Pulver dar.

o- und p-Toluidin bilden mit Trichlorchinon in alkoholischer Lösung kristallisirte Verbindungen.

Das Orthotoluidid bildet schwarze, metallisch glänzende Blättchen, die in konzentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löslich sind.

Monoacetylbenzidin gibt mit Trichlorchinon einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag, der in konzentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löslich ist.

Chinolin gab nur zur Bildung von Monochlordianilidochinon Anlass.

Durch Einwirkung vom *Amidoazobenzol* auf Trichlorchinon entstanden gelbe, glänzende Blättchen, die gegen Zinnchlorür beständig sind.

Tribromanilin, *Harnstoff*, *Carbazol*, *Benzamid* reagirten nicht mit Trichlorchinon.

III. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Tetrachlorchinon.

Chloranilamid (Dichlordiamidochinon)

$C_6 Cl_2 (NH_2)_2 O_2$.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloranil wurde zuerst von Laurent[1]) studirt.

Die Darstellung des bei dieser Reaktion entstehenden amidirten Chinons verursachte insofern einige Schwierigkeiten, als es mir verschiedentlich, unter anscheinend genau den gleichen Bedingungen, nicht gelang, dasselbe in gleicher Menge und Reinheit zu erhalten. Zuletzt fand ich folgendes Verfahren am ergiebigsten:

20 g kristallisirtes Tetrachlorchinon werden mit wenig Alkohol verrieben und dann nach und nach in kochenden ammoniakalischen Alkohol eingetragen. Es löst sich alsdann das Chloranil vollständig und erst allmälich scheidet sich das Chloranilamid in braunen Nädelchen, die noch durch Nebenprodukte verunreinigt sind, aus.

Um das Chloranilamid rein zu erhalten, wurde das abgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltrirt und so lange mit Alkohol und Ammoniak ausgewaschen, bis das Filtrat klar durchlief. Eine geringe Menge Kalilauge genügt jetzt, das in möglichst viel kochend heissem Alkohol suspendirte Chloranilamid mit schön violetter Farbe in Lösung zu bringen. Wird die Lösung bis zur Neutralisation mit verdünnter Salzsäure versetzt, so

[1]) Ann. Chem. Ph. 52, 347.

scheiden sich lange, schwere Nadeln ab, die auf den Boden des Gefässes niedersinken.

Nach diesem Verfahren gelang es mir, bei einigen Operationen etwa 25 pCt. Chloranilamid von dem angewandten Chloranil rein zu erhalten.

Nach den Angaben Laurent's, die ich bestätigt gefunden habe, bildet das Chloranilamid dunkel gefärbte Kristalle mit fast metallischem Reflex. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es. Wässerige und alkoholische Salzsäure wirken nicht darauf ein. Schwefelsäure löst es mit violettroter Farbe; durch einen mässigen Wasserzusatz färbt sich die Auflösung blau, durch mehr Wasser wird die Farbe wieder weinrot und gibt einen Niederschlag von Chloranilamid. Ammoniak löst es nicht. Kali und Weingeist lösen es mit violettroter Farbe, Säuren schlagen das unveränderte Amid daraus nieder. Mit kochender Kalilauge entwickelt es Ammoniak unter Bildung von chloranilsaurem Kali.

Dampft man die ammoniakalische Lauge, von der das Chloranilamid abfiltrirt wurde, ein, so erhält man einen braunen Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Reduktion des Chloranilamid mit Zinnchlorür.

Etwa 3—4 g Chloranilamid wurden in einem kleinen Kölbchen mit aufsteigendem Kühler solange, circa 3—4 Stunden, mit konzentrirter Zinnchlorürlösung gekocht, bis sich alle Substanz völlig gelöst hatte. Sehr konzentrirte Zinnchlorürlösung, oder eventuell erneuter Zusatz von konzentrirter Salzsäure, scheint zum Gelingen der Reaktion wesentlich zu sein, da sonst die Flüssigkeit allmälich eine intensiv violette Färbung annimmt und einen blauen, gelatinösen Farbstoff absetzt. Derselbe ist in Wasser unlöslich und wird von Alkohol in geringer Menge mit prachtvoll violetter Farbe gelöst.

Hat die Zinnchlorürlösung die erforderliche Konzentration, so wird die Bildung des Farbstoffs vermieden, und man erhält eine tief dunkel gefärbte Lösung, aus der sich feine weisse

Nädelchen, jedoch erst nach mehreren Tagen, in reichlicher Menge, absetzen.

Nachdem man einen Teil der Flüssigkeit abgedampft hat, kristallisiren weitere Partieen des Reduktionsproduktes aus. Dasselbe, noch mit Zinnsalz verunreinigt, ist in Wasser ungemein löslich. Aus der Lösung scheiden sich schon nach kurzer Zeit kleine rote Nädelchen ab, die ihrem gesammten Verhalten nach auf eine Regenerirung des Chloranilamids schliessen lassen.

Dem Reduktionsprodukt muss demnach die Konstitution eines Dichlordiamidohydrochinon $C_6 Cl_2 (NH_2)_2 (OH)_2$ zukommen, und lassen sich seine Bildung und Oxidation durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_6 Cl_2 (NH_2)_2 O_2 + H_2 = C_6 Cl_2 (NH_2)_2 (OH)_2$$

und

$$C_6 Cl_2 (NH_2)_2 (OH)_2 + O = C_6 Cl_2 (NH_2)_2 O_2 + H_2 O.$$

Bei der ungemein grossen Neigung des Dichlordiamidohydrochinons, sich zu oxidiren, musste ich davon Abstand nehmen, dasselbe durch Umkristallisiren von Zinnsalz, welches mechanisch beigemengt schien, zu trennen. Ich habe dasselbe daher mit Essigsäureanhydrid direkt in das Acetylderivat übergeführt.

Acetylirung von Dichlordiamidohydrochinon.

Nachdem 8—10 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht worden war (an aufsteigendem Kühler) und die Lösung sich einige Tage selbst überlassen blieb, setzte sich am Boden des Kölbchens allmälich eine Kristallkruste an. Die Ausbeute des Acetylproduktes war sehr gering.

Auch hatten sich augenscheinlich Acetylkörper gebildet, die nicht alle die gleiche Anzahl von Acetylgruppen enthielten; denn beim Auswaschen der Kristalle mit verdünntem Alkohol, ging ein Teil derselben in's Filtrat über, aus dem sie sich nach einiger Zeit in weissen Nadeln ausschieden. Ein anderer Teil des Acetylproduktes löste sich erst nach langem Kochen in absolutem Alkohol auf und kristallisirte nach dem Erkalten des-

selben in seidenförmigen, langen, blendendweissen Nadeln aus. Die Kristalle enthalten kein Chlor mehr und schmelzen bei 255°. Uebrigens gelang es mir ein zweites Mal nicht, das Acetylprodukt in so schön kristallisirtem Zustande zu erhalten, vielmehr erhielt ich bei Verarbeitung weiterer Portionen Chloranilamid in obiger Weise Acetylkörper, die aus absolutem Alkohol in feinkristallinischem Zustande erhalten wurden.

Auch war der Schmelzpunkt (230°) von dem Produkt der ersten Operation um 25° verschieden. Eine Verbrennung mit sehr wenig Substanz ergibt, dass ein hexaacetylirtes Diamidohydrochinon vorliegt:

0,0906 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben:

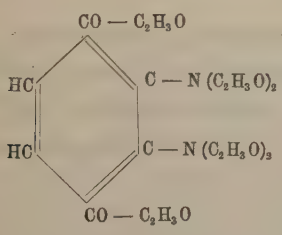
0,1835 g CO_2
0,0488 - H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_8$	Gefunden:
C 55,13	55,23
H 5,13	5,98.

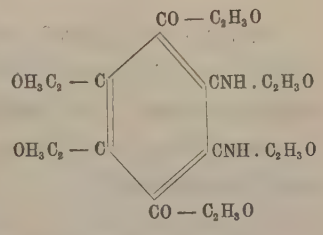
Einigermassen befremden muss, dass der Acetylkörper nicht mehr chlorhaltig ist, wenn man nicht die etwas gewagte Annahme machen will, dass beide Chloratome in Form von Acetylchlorid ausgetreten sind.

Unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel würden sich für die Konstitution des Körpers die Möglichkeiten ergeben:

1)



2)



Einwirkung von salpetriger Säure auf Chloranilamid.

Da nach den Angaben Laurent's[1]) Chloranilamid mit kochender Kalilauge, unter Entwickelung von Ammoniak in chloranilsaures Kali übergeführt wird, so war es von grossem Interesse zu versuchen, das Chloranilamid durch Diazotirung in ein Dichlorchinon überzuführen. Durch die Kenntniss der Konstitution dieses Chinons wäre dann auch Gewissheit über die Konstitution der Chloranilsäure erbracht gewesen. Die Diazotirung versuchte ich nach einem von Liebermann und Scheiding[2]) angegebenen Verfahren auszuführen, indem ich einen Gasstrom salpetriger Säure in eine Lösung von Chloranilamid in konzentrirter Schwefelsäure einleitete. Es zeigte sich hierbei, dass das Chloranilamid ganz ausserordentlich unbeständig gegen Einwirkung von salpetriger Säure ist. Kaum waren einige Gasblasen eingeleitet, als lebhafte Gasentwickelung, unter Entfärbung der blauvioletten Flüssigkeit, eintrat, und gleichzeitig penetranter Geruch nach Chlorpikrin bemerkbar wurde. Offenbar hatte eine tiefgreifende Zersetzung des Körpers stattgefunden. Nachdem mit Alkohol die Flüssigkeit gekocht worden war, liess sich keine Spur Dichlorchinon nachweisen. Erneute Versuche mit Kaliumnitrit und Salzsäure sowie mit Aethylnitrit führten ebenfalls zu keinen Resultaten, da auch jetzt stürmische Gasentwickelung und starker Geruch nach Chlorpikrin auf totale Zerstörung des Körpers hindeuteten.

Oxidation von Chloranilamid.

Wird Chloranilamid mit rauchender Salpetersäure übergossen, so tritt unter starkem Aufschäumen sofort stürmische Gasentwickelung und stechender Chlorpikringeruch auf. Zur Trockene eingedampft, liessen sich reichliche Mengen von Oxalsäure nachweisen.

---

[1]) Ann. Chem. Ph. 52, 347.

[2]) Berl. Ber. 8, 1108.

Chloranilanilid (Dichlordianilidochinon)

$C_6 Cl_2 O_2 (NH . C_6 H_5)_2$.

Dieser schöne Körper entsteht in reichlichster Menge in kleinen, braunschwarzen Nädelchen, wenn man Anilin auf Chloranil in siedendem Alkohol einwirken lässt.

Die Reaktion scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$C_6 Cl_4 O_2 + 4 C_6 H_5 . NH_2 = C_6 Cl_2 O_2 (NH . C_6 H_5)_2 + 2 C_6 H_5 . NH_2 . HCl.$$

In den Mutterlaugen findet sich ausser salzsaurem Anilin und Tetrachlorhydrochinon noch ein brauner, in Alkohol löslicher Körper.

Das Chloranilanilid ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedendem Benzol und siedendem Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel erhielt ich braunschwarze, rektanguläre Blättchen, welche im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden braun bis schwarz sind. Die Auslöschungsrichtungen bilden einen sehr kleinen Winkel (ungefähr 4—6°) mit den Kanten der Blättchen.

In konzentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit blauvioletter Farbe. Beim Erwärmen mit konzentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfosäure, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind. Wird Chloranilanilid mit rauchender Schwefelsäure auf ca. 160° erhitzt, so entsteht eine Sulfosäure, welche Seide schön und ächt braun färbt.

Von konzentrirter Salpetersäure wird das Chloranilanilid zu einer braunroten Flüssigkeit gelöst, aus welcher mit Wasser ein in Alkohol und Alkalien löslicher Körper ausgefällt werden konnte.

Wird das Chloranilanilid mit konzentrirter Kalilauge gekocht, so wird es unter Abspaltung von Anilin gelöst; hierbei entsteht das Kalisalz einer in Wasser unlöslichen Säure.

Die Verbrennung des Chloranilanilids führt zu Zahlen,

welche die Konstitution dieses Körpers als ein Dichlordianilidochinon $C_6 Cl_2 O_2 (NH C_6 H_5)_2$ bestätigen.

I.	II.
0,2815 g Substanz lieferten:	0,2654 g Substanz lieferten:
0,6242 - CO_2	0,5865 - CO_2
0,0917 - H_2O	0,0876 - H_2O.

Berechnet für $C_6 Cl_2 O_2 (NH.C_6 H_5)_2$	Gefunden: I.	II.
C 60,16	60,47	60,21
H 3,34	3,58	3,66.

Beide Verbrennungen wurden mit Kupferoxid im Sauerstoffstrome ausgeführt.

Reduktion des Chloranilanilids mit Zinnchlorür.

Erhitzt man Chloranilanilid einige Stunden in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler mit Zinnchlorürlösung, so verwandelt sich die dunkel gefärbte Kristallmasse allmälich in weisse Nädelchen. Die Zinnchlorürlösung muss möglichst konzentrirt sein, da man sonst ähnliche blaugefärbte Produkte erhält, wie bei der Reduktion des Chloranilamids. Auch ist es hier zweckmässig, der Zinnchlorürlösung etwa die Hälfte ihres Volumens Alkohol zuzusetzen. Obwol das Reduktionsprodukt sowol in Wasser als auch in Alkohol sehr beständig ist, so hält es doch schwer, dasselbe durch Umkristallisiren frei von beigemengtem Zinnsalz zu erhalten. Am vollständigsten lässt sich das Zinnsalz durch oft wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol entfernen. Aus letzterem Lösungsmittel kristallisirt der Hydrokörper in prachtvollen weissen, seideglänzenden Nädelchen. Einige Tropfen Eisenchlorid genügen, sofortige Oxidation derselben herbeizuführen. Die Flüssigkeit beginnt sich dunkel zu färben und alsbald ist die ganze Menge des Hydrokörpers oxidirt. Das so erhaltene Produkt charakterisirt sich durch alle seine Eigenschaften als Chloranilanilid.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass ein Körper

von der Konstitution eines reduzirten Dichlordianilidochinons, d. h. ein Dichlorhydrochinonanilid $C_6 Cl_2 (OH)_2 (NH . C_6 H_5)_2$ vorliegt.

Acetylirung von Dichlordianilidohydrochinon.

Erhitzt man Dichlordianilidohydrochinon längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so erhält man eine Lösung, aus der sich nach Zersetzung des Essigsäureanhydrid durch Kochen mit Alkohol ein weisses Pulver abscheidet, das sich nicht mehr oxidiren lässt.

Chloranil in alkoholischer Lösung verbindet sich mit *o*- und *p*-*Toluidin* leicht und in reichlicher Menge. Die o-Toluidinverbindung bildet schwarze, metallisch glänzende Blättchen, die sich in konzentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe lösen.

Mit *Chinolin* entstand nur Chloranilanilid und scheint diese Reaktion geeignet, Anilin in Chinolin nachzuweisen.

Monoacetylbenzidin bildet mit Chloranil einen braunen Niederschlag, der sich in konzentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löst.

Tribromanilin, Harnstoff, Carbazol, Benzamid wirken nicht auf Chloranil ein.

IV. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Trichlortoluchinon.

Trichlortoluchinon bildet mit Ammoniak und Aminen Verbindungen, die ihrem Gesammtverhalten nach Homologe der gechlorten amidirten Benzochinone zu sein scheinen.

V. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Bichlornaphtochinon.

Eine *Amidoverbindung*, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bichlornaphtochinon entstanden, habe ich nicht erhalten.

Monochlornaphtochinonanilid

$C_{10} H_4 Cl O_2 (NH . C_6 H_5)$

Lässt man Anilin auf Bichlornaphtochinon (Smp. 189°) in alkoholischer heisser Lösung einwirken, so erhält man prachtvolle, lange, kupferrote Nadeln. Dieselben sind in Wasser unlöslich, leichter löslich in siedendem Alkohol. Benzol löst die Verbindung in der Wärme in reichlicher Menge. Von konzentrirter Schwefelsäure wird sie mit fuchsinroter Farbe aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°.

Die Elementaranalyse liefert Werte, nach denen dem Körper die Formel eines Monochlormonoanilidonaphtochinons:

$C_{10} H_4 Cl O_2 (NH . C_6 H_5)$

zukommt.

0,2142 g Substanz lieferten:
0,5284 - CO_2
0,0764 - $H_2 O$.

Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,2334 g Substanz ergaben bei 765 mm Bar. und 10° C. 10 ccm an feuchtem N.

Berechnet für $C_{10} H_4 Cl O_2 (NH . C_6 H_5)$	Gefunden:
C 67,72	67,28
H 3,52	3,96
N 4,94	5,16

Reduktion von Monochlornaphtochinonanilid mit Zinnchlorür.

Schon nachdem man nur wenige Minuten das Naphtochinonderivat mit konzentrirter Zinnchlorürlösung gekocht hat, ist es in eine weisse, amorphe Masse umgewandelt, die abgesaugt und unter dem Exsikkator getrocknet, sich nicht wieder oxidirt. Löst man aber die reduzirte Verbindung in Alkohol, so setzen sich nach einigen Stunden rote Nadeln ab, die den Schmelzpunkt (202°) des Monochlornaphtochinonanilids haben. Also auch hier

liegt, wie bei den gechlorten Benzochinonen, ein Hydrochinonkörper vor.

Die Hydrochinonverbindung lässt sich aus Benzol kristallisirt erhalten. Sie bildet dann kleine, rundliche Kristalle, die schwach rötlich gefärbt sind, bei 170—171° schmelzen und sich dabei zersetzen. In verdünnter Kalilauge ist die Hydroverbindung mit roter Farbe löslich und kann dann durch Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure in Gestalt kleiner, weisser Nädelchen wieder ausgeschieden werden, die allmälich gelblich werden.

Acetylirung des Monochlorhydronaphtochinonanilids.

Die Acetylirung wurde durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid ausgeführt. Nach 24 Stunden hatten sich dicke, wasserhelle Kriställchen abgesetzt, die in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in kochendem Alkohol aber löslich sind. Schmelzpunkt 168—169°.

Die *o-Toluidin*-Verbindung des Bichlornaphtochinons, in gleicher Weise erhalten wie das entsprechende Anilid, kristallisirt ebenfalls in langen Nadeln, die jedoch dunkler, fast bronzefarbig aussehen.